

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-311082

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 11 月 22 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/10	L T B	7242-4 J		
// C 0 8 F 299/00	M R N	7442-4 J		
299/02	M R R	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-158458	(71) 出願人	000132404 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狹間町1456番地
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 5 月 8 日	(72) 発明者	原 修 東京都八王子市狹間町1456 株式会社スリーボンド内
		(72) 発明者	中島 国彦 東京都八王子市狹間町1456 株式会社スリーボンド内
		(74) 代理人	弁理士 斉藤 武彦 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 湿気硬化及びラジカル重合硬化しうる樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 取扱いが容易で硬化特性に優れた湿気硬化及びラジカル重合硬化しうる樹脂組成物を提供する。

【構成】 末端に加水分解性シリル基とラジカル重合性(メタ)アクリル基を有する樹脂重合体を一級アミンと二級アミンの反応性の差を利用した付加反応でつくり、ラジカル重合開始剤及び湿気硬化触媒と組合せる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿気硬化及びラジカル重合硬化の両硬化機構によって硬化しうる組成物であって、前記組成物が

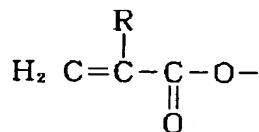
A. イ) 末端にH₂N-基を有するポリエーテル又はポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)に

ロ) 1分子中に加水分解基を2個または3個もち、且つ(メタ)アクリル基、エポキシ基のいずれかをもちつ反応性シラン化合物と

ハ) 1分子中にビニル基を少なくとも1個もち、且つ(メタ)アクリル基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかをもちつ化合物とを付加反応してえられる反応生成物、

B. ニ) 末端に

【化1】



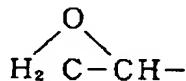
基(但し、Rは水素原子又は低級アルキル基)を有するポリエーテル、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリブタジエン、エポキシ付加物又はポリエステルに

ホ) 1分子中に加水分解基を2個または3個もち、他の反応基として1級アミンをもつ反応性シラン化合物と

ハ) 1分子中にラジカル重合官能基のビニル基を少なくとも1個以上もち、他の官能基としてアミノ基と重合可能な(メタ)アクリル基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかをもちつ化合物とを付加反応してえられる反応生成物、又は

C. ヘ) 末端に

【化2】



基を有するエポキシ化合物に

ホ) 1分子中に加水分解基を2個または3個もち、且つ1級アミンをもつ反応性シラン化合物と

ハ) 1分子中にビニル基を少なくとも1個もち、且つ(メタ)アクリル基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかをもちつ化合物とを付加反応してえられる反応生成物のいずれかとラジカル重合触媒及び湿気硬化触媒からなることを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、末端に加水分解性シリル基とラジカル重合性(メタ)アクリル基を有する樹脂重合体とラジカル重合開始剤と湿気硬化触媒からなるラジカル重合性及び湿気硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】末端に加水分解性シリル基とラジカル重合

(メタ)アクリル基を有する化合物は、シーリング剤、ポッティング剤、塗料、接着剤として有用である。

【0003】

【従来技術とその課題】シリコン化合物やポリエーテル変性シリコン化合物は、柔軟な硬化物とその弾性に富んだ性能を活かし耐衝撃性、耐振動性、耐熱応力性など産業利用価値の高い物質である。しかし、従来の1液型シリコンは湿気により縮合反応して硬化するため、完全硬化するのにかなりの時間を要するという欠点がある。一方、即硬化性を可能にしようとするものとして近年、紫外線照射にて硬化するアクリル系樹脂組成物が開発されている。しかし、紫外線の当たらない部分は未硬化になる問題点がある。これまでに末端に加水分解性シリル基とラジカル重合性(メタ)アクリル基を有する化合物として、例えば、末端シラノールポリオルガノシロキサンをアミノアルコキシシランで処理し末端をアミノ基に変えてグリシジル(メタ)アクリレートを付加させ光硬化を可能にしたものがある(特開昭55-112262)。しかし、この反応は高温で長時間を要したり、アクリル化反応が不完全だったりして、紫外線硬化性が悪いという欠点がある。また、特開平1-287115や特開平1-318028では、アクリル基とアルコキシシリル基を有する化合物と末端水酸基変性シリコンオイルやポリオキシプロピレン重合体やポリブタジエン重合体などをイソシアネート結合させることでラジカル重合性及び湿気硬化性樹脂組成物を得ているが、粘土が高く取扱いが非常に悪いなどの問題点がある。

【0004】本発明の目的は、末端に加水分解性シリル基とラジカル重合性(メタ)アクリル基を有する樹脂重合体とラジカル重合開始剤と湿気硬化触媒からなるラジカル重合性及び湿気硬化性樹脂組成物を製造する際に生じる上記の問題点を克服し、しかも良好な硬化物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、末端に加水分解性シリル基とラジカル重合性(メタ)アクリル基を有する樹脂重合体とラジカル重合開始剤と湿気硬化触媒からなるラジカル重合性及び湿気硬化性樹脂組成物であって、末端に加水分解性シリル基とラジカル重合性(メタ)アクリル基を有する樹脂重合体が次のA、B、Cのいずれかからなるものである：

A. イ) 末端にH₂N-基を有するポリエーテル又はポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)に、

ロ) 1分子中に加水分解基を2個または3個もち、他の反応基として(メタ)アクリル基、エポキシ基のいずれかをもちつ反応性シラン化合物と

ハ) 1分子中にラジカル重合官能基のビニル基を少なく

(3)

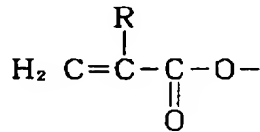
特開平5-311082

3

とも1個もち、他の官能基として(メタ)アクリル基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかをもつ化合物とを付加反応してえられる反応生成物。

B. 二) 末端に

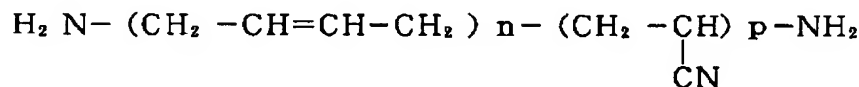
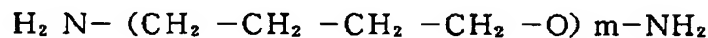
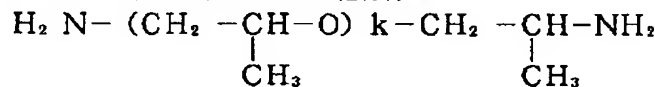
【化3】



基(但し、Rは水素原子又は低級アルキル基)を有するポリエーテル、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリブタジエン、エポキシ付加物又はポリエステルに、

ホ) 1分子中に加水分解基を2個または3個もち、他の反応基として1級アミノ基をもつ反応性シラン化合物と

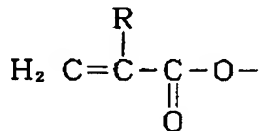
ハ) 1分子中にラジカル重合官能基のビニル基を少なくとも1個もち、他の官能基として(メタ)アクリル基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかをもつ化合物*



【0009】このようなポリオキシプロピレンアミンやポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)アミンの分子量は通常500以上、好ましくは1000以上である。これ未満では良好な硬化物が得られ難い。分子量の上限は通常20000である。

【0010】また、二)の末端に

【化6】



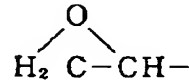
40

4

*とを付加反応してえられる反応生成物。

C. ヘ) 末端に

【化4】



基を有するエポキシ化合物に、

ホ) 1分子中に加水分解基を2個または3個もち、他の反応基として1級アミノ基をもつ反応性シラン化合物と

ハ) 1分子中にラジカル重合官能基のビニル基を少なくとも1個もち、他の官能基として(メタ)アクリル基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかをもつ化合物とを付加反応してえられる反応生成物。

【0007】イ)の末端にH₂N-基を有するポリエーテル又はポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)の具体例としては、下記の一般式で示すようなものがある。

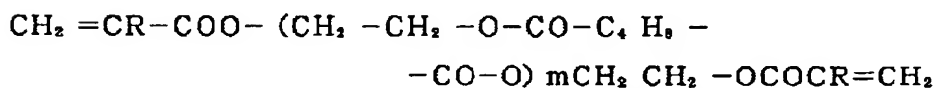
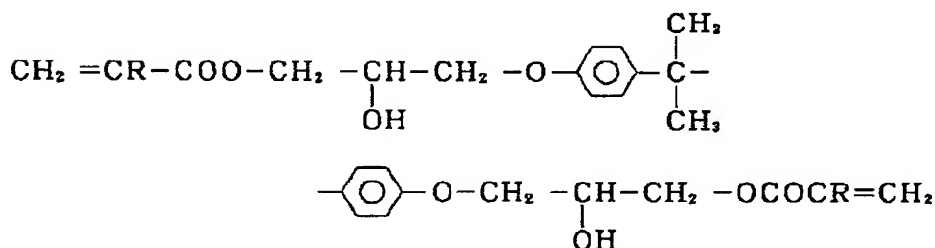
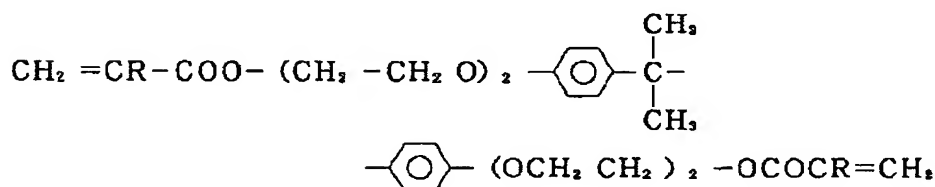
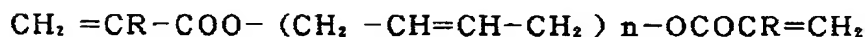
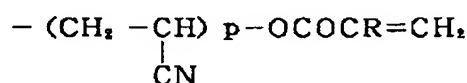
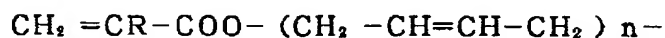
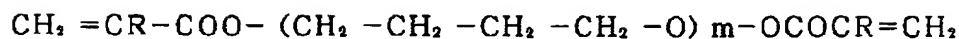
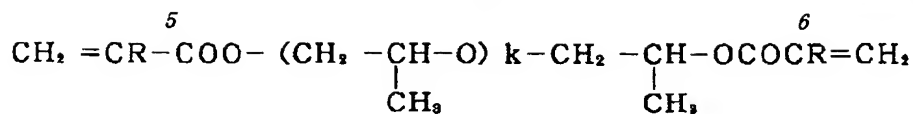
【0008】

【化5】

基(但し、Rは水素原子又は低級アルキル基)を有するポリエーテル、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリブタジエン、エポキシ付加物又はポリエステルの具体例としては、下記の一般式で示すようなものがある。

【0011】

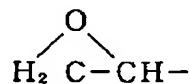
【化7】



【0012】このような主鎖にポリエーテル、ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）、ポリブタジエン、エポキシ付加物又はポリエステル構造を有する化合物は、一般にアクリルオリゴマーとして得られる。これらの分子量は通常500以上、好ましくは1000以上である。これ未満では良好な硬化物が得られ難い。分子量の上限は通常20000である。

【0013】へ）の末端に

【化8】



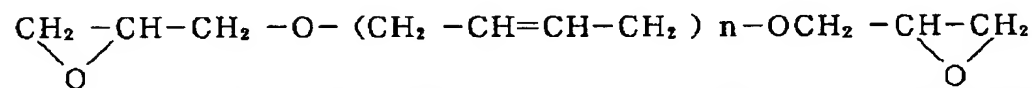
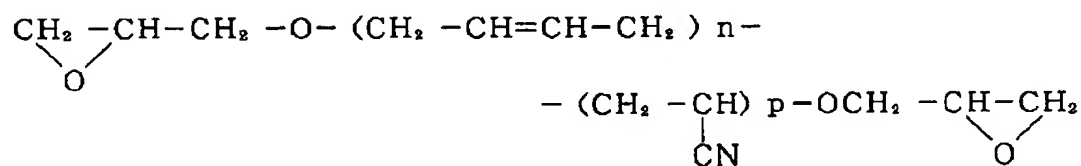
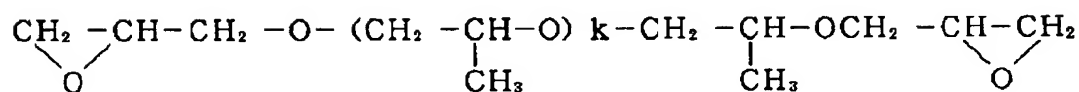
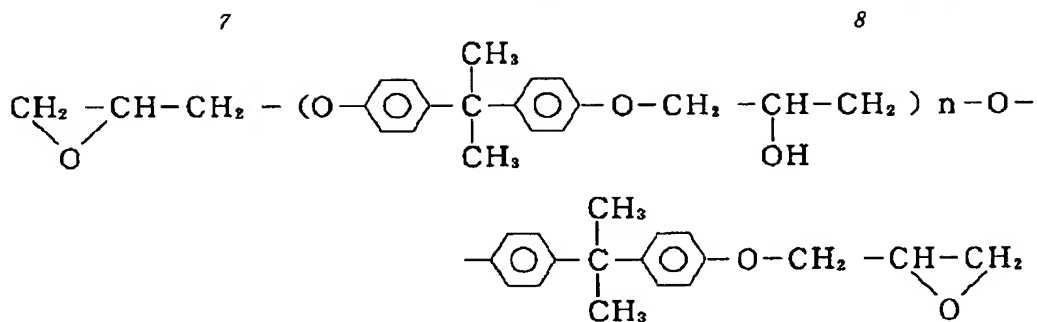
基を有するエポキシ化合物の具体例としては、下記的一般式で示すようなものがある。

【0014】

【化9】

(5)

特開平5-311082

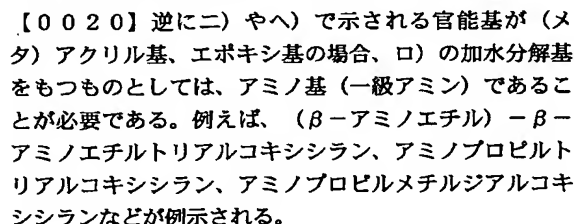


【0015】このようなエポキシ化合物は、一般にエポキシ樹脂として知られている。これらの分子量は通常200以上、好ましくは500以上である。これ未満では良好な硬化物が得られ難い。分子量の上限は通常2000である。

【0016】例えば、イ)で示される官能基がアミノ基(一級アミン)の場合、次のような付加反応で反応生成物が得られる。

【0017】

【化10】



【0021】これら加水分解基とラジカル重合官能基の付加反応は、アミノ基による付加反応で一級アミンと二級アミンの反応速度の差を利用し、1つのアミンに加水分解基とラジカル重合官能基を1つずつ付加させるというものである。この為一回目の付加反応にはイソシアネートのようにアミンと反応して二級アミンが不活性なウレア結合を作る場合は、2回目の付加反応にしか用いることはできない。この付加反応は室温から200℃の温度範囲で1～10時間攪拌しながら反応させることにより好ましく行なわれる。

【0022】また、本発明組成物に加えるラジカル重合開始剤及び湿気硬化触媒は、それぞれ公知のものを用いることができる。ラジカル重合開始剤としては光重合開始剤や熱重合開始剤、レドックス重合開始剤などが用いられる。光重合開始剤としては、ジメトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエトキシアセトフェノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ベンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-プロモアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-アリルアセトフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロ-4-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサトーンなどがあげられる。なお光重合開始剤の添加量は系を僅かに光感応化するだけでよいのでこの組成物に存在するオリゴマーの総重量を基準にして0.01～10重量%の範囲とすればよいが、一般には0.1～5重量%の範囲とすることが好ましい。

【0023】湿気硬化触媒としては、鉛-2-エチルオクトエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ブチルスズトリ-2-エチルヘキソエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、亜鉛-2-エチルヘキソエート、カプリル酸第1すず、ナフテン酸すず、オレイン酸すず、ブチル酸すず、ナフテン酸すず、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛などの有機酸カルボン酸の金属鉛；テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、テトラ(イソプロペニルオキシ)チタネートなどの有機チタン酸エステル；オルガノシロキシチタン、β-カルボニルチタンなどの有機チタン化合物；アルコキシアルミニウム化合物；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテートなど

の第4級アンモニウム塩；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、しゅう酸リチウムなどのアルカリ金属の低級脂肪酸；ジメチルヒドロキシアミン、ジエチルヒドロキシアミンなどのジアルキルヒドロキシルアミン；などがあげられる。この湿気硬化触媒の使用量は、オリゴマー総重量に対して0.01～10重量部、特に0.1～5重量部が好ましい。

【0024】本発明の組成物は基本的には上記成分からなるが、必要に応じて各種添加剤を併用しうる。特にヒュームドシリカの併用は硬化物の物性向上の上で好ましい。さらに粘度調整のために、ジメチルシリコーンオイルや反応性希釈剤などを添加してもよい。反応性希釈剤としては、不飽和二重結合基を有する化合物や加水分解性基を有する化合物などを用いることができる。

【0025】

【実施例】

実施例1

両末端アミノ基のポリオキシプロピレンとして市販されている三石テキサコ(株)のジェファーマンD-4000(分子量4000)100gに対してγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを11.7g加え窒素置換中にて80℃2時間攪拌反応させる。その後、温度を50℃まで下げて2-イソシアネートエチルメタクリレートを7.8g加えて1時間攪拌反応する。更に光硬化触媒として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1gおよび湿気硬化触媒ジブチルスズジラウレート0.5g加え湿気及び紫外線硬化性シリコーン組成物を得た。

【0026】実施例2

両末端アミノ基のポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)として市販されている宇部興産(株)のハイカーA-TBN1300x42(分子量3600)100gに対してグリシジルプロピルトリメトキシシランを13.1g加え、窒素置換中にて130℃4時間攪拌反応させる。その後、温度を50℃まで下げて2-イソシアネートエチルメタクリレートを8.6g加えて1時間攪拌反応する。更に光硬化触媒としてジメトキシアセトフェノン1.0gおよび湿気硬化触媒ジメチルスズジメトキシド0.5g加え湿気および紫外線硬化性シリコーン組成物を得た。

【0027】実施例3

末端アクリル基のポリブタジエン(分子量3500)100gに対して、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン10.3gを窒素置換中に80℃2時間反応させ、その後1,6-ヘキサジエンアクリレート12.9gを加え、室温で1時間攪拌反応させる。更に光硬化触媒としてジメトキシアセトフェノン1gと湿気硬化触媒オクチル酸すずを加え、湿気硬化および紫外線硬化性シリコーン組成物を得た。

【0028】実施例4

ビスフェノールAの4モルエチレンオキシド付加物のジアクリレート100gに対して、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 79gを窒素置換中80℃2時間反応させる。その後に2-イソシアネートエチルメタクリレート 68gを窒素置換中にて室温で1時間撹拌反応する。更に光硬化触媒としてジメトキシアセトフェノン 1gと湿気硬化触媒ジブチルスズジメトキシド0.5gを加え、湿気硬化および紫外線硬化性シリコン組成物を得た。

【0029】実施例5

末端グリシジル基のポリブタジエン（分子量3500）100gに対して、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 10.3gを窒素置換中130℃4時間反応させる。その後に2-イソシアネートエチルメタクリレート 8.9gを加え、室温で1時間撹拌反応する。更に光硬化触媒として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1gと湿気硬化触媒オクチル酸すずを0.5gを加え湿気および紫外線硬化性シリコン組成物を得た。

【0030】実施例6

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（エポキシ当 20

量380）100gに対して、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 99.7g窒素置換中130℃4時間反応させる。その後に2-イソシアネートエチルメタクリレート86.2gを加えて撹拌する。更に光硬化触媒として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1gと湿気硬化触媒ジメチルスズジメトキシド0.5gを加え、湿気および紫外線硬化性シリコン組成物を得た。

【0031】これら実施例で得られた樹脂組成物を深さ5mm×150mm×150mmの容量に満たし、4kW高圧水銀灯で150mW/cm²×20秒照射したところ硬化がおこった。得られた硬化物の硬度（JIS硬度Aタイプ）と引っ張り強度、伸び率を測定した。また、紫外線未照射の湿気硬化物は、温度25℃、湿度60%の雰囲気下に放置したところ24時間後に表面が硬化シタックが全くない状態となった。7日後の硬度（JIS硬度Aタイプ）、引っ張り強度、伸び率を測定した。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

表 1

実施例		1	2	3	4	5	6
紫外線硬化物	硬度（JIS-A）	80	41	30	90	25	90
	引っ張り強度（Kg f/cm ² ）	20	5.0	3.5	100	3.0	150
	伸び率（%）	50	120	130	5	120	+
湿気硬化物	タックフリー（時間）	24	19	23	48	23	48
	硬度（JIS-A）	60	30	25	90	20	90
	引っ張り強度（Kg f/cm ² ）	15	4.2	3.0	90	2.5	100
	伸び率（%）	30	140	145	5	145	+

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05311082 A**

(43) Date of publication of application: **22.11.93**

(51) Int. Cl.

C08L101/10
// C08F299/00
C08F299/02

(21) Application number: **04158458**

(22) Date of filing: **08.05.92**

(71) Applicant: **THREE BOND CO LTD**

(72) Inventor: **HARA OSAMU**
NAKAJIMA KUNIIHIKO

**(54) MOISTURE-CURABLE AND
RADICAL-POLYMERIZATION-CURABLE RESIN
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the resin composition good in curability and handleability by mixing a resin polymer terminated with a hydrolyzable silyl group and a radical-polymerizable (meth)acrylic group with a radical polymerization initiator and a moisture curing catalyst.

CONSTITUTION: The composition is one which can be cured by reaction with moisture and radical polymerization and is prepared by adding a radical

polymerization catalyst and a moisture curing catalyst to a resin polymer terminated with a hydrolyzable silyl group and a radical-polymerizable (meth)acrylic group. An example of the resin polymer is a product of an addition reaction of an amino-terminated polyether or poly(butadiene/acrylonitrile) with a reactive silane compound containing two or three hydrolyzable groups and either a (meth)acrylic group or an epoxy group in the molecule and a compound containing at least one vinyl group and any of a (meth)acrylic group, an epoxy group and an isocyanate group in the molecule.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio